

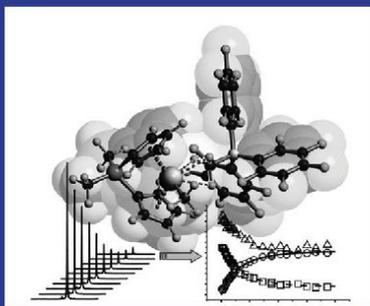


Frank Schaper (Autor)

NMR-spektroskopische Untersuchungen und Modellrechnungen zum Reaktionsablauf der Zirkonocen-katalysierten Olefinpolymerisation

Frank Schaper

**NMR-spektroskopische
Untersuchungen und Modellrech-
nungen zum Reaktionsablauf der
Zirkonocen-katalysierten
Olefinpolymerisation**



Cuvillier Verlag Göttingen

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/3568>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

I Einleitung	
1 Mechanismus der Olefinpolymerisation	2
2 Kontrolle der Stereoselektivität	4
3 Desaktivierte Intermediate	6
4 Untersuchte Themengebiete	8
II NMR-Untersuchungen zur Substitution des Anions in Zirkonocen-Ionenpaaren	
1 Einleitung	9
2 Reaktionen von Kontaktionenpaaren mit Lewis-Basen	19
2.1 Reaktionen von Zirkonocendimethylkomplexen mit Tris(pentafluorophenyl)boran	19
2.2 Reaktionen von Lewis-Basen mit $B(C_6F_5)_3$	20
2.3 Substitution von Methylborat durch Lewis-Basen	21
2.3.1 Reaktionen mit Kohlenstoff-kordinierenden Lewis-Basen	22
2.3.2 Reaktionen mit Phosphor-kordinierenden Lewis-Basen	23
2.3.3 Reaktionen mit Stickstoff-kordinierenden Lewis-Basen	24
2.3.4 Reaktionen mit Schwefel-kordinierenden Lewis-Basen	25
2.3.5 Reaktionen mit Sauerstoff-kordinierenden Lewis-Basen	25
2.4 Thermodynamik der Anionensubstitution	28
2.4.1 Thermodynamik der Anionensubstitution durch Dimethylanilin	29
2.4.2 Thermodynamik der Anionensubstitution durch Di ⁿ butylether	32
2.5 Kinetik der Anionensubstitution	33
2.5.1 Kinetik der Anionensubstitution durch Benzoldimethylamin	33
2.5.2 Kinetik der Anionensubstitution durch Dimethylanilin (DMA)	34
2.5.3 Kinetik der Anionensubstitution durch Dinbutylether (DBE)	36
2.6 Stereochemie der Anionensubstitution	39
2.7 Mechanismus der Anionensubstitution	40
2.7.1 Vergleich mit der Literatur	43
2.8 Auswirkungen der Anionensubstitutionsreaktion auf die Olefinpolymerisation	45
2.8.1 Sterischer Anspruch unterschiedlicher Lewis-Basen	45
2.8.2 Mechanismus der Anionensubstitution und Stereofehler	47
2.8.3 Substitutionsgleichgewichte und Katalysatoraktivitäten	47
2.8.4 Substitutionsgeschwindigkeiten und Ketteninitiierung	48
2.8.5 Anionensubstitution und Kettenlänge	49
3 Zusammenfassung	51
III DFT-Untersuchungen zu pentakoordinierten Zirkonocenkomplexen	
1 Einleitung und Literaturüberblick	53
2 Methoden	60
3 Inner-sphere Ionenpaare / Kontaktionenpaare	60
3.1 Methylverbrückte Kontaktionenpaare	60

3.2 Ethylsubstituierte Kontaktionenpaare	63
3.3 Fluorid-verbrückte Kontaktionenpaare	65
4 Bildung und Geometrien pentakoordinierter Zirkonocenkomplexe	66
4.1 Pentakoordinierte Komplexe mit unterschiedlichen Cyclopentadienylliganden.	74
4.2 Einfluß der Lewis-Base auf die Bildung pentakoordinierter Komplexe	76
4.3 Einfluß des Anions auf die Bildung pentakoordinierter Zirkonocen-Ethen-Komplexe	77
4.4 Einfluß des Alkylsubstituenten auf die Bildung pentakoordinierter Metallocen-Ethen-Komplexe	80
5 Reaktionen pentakoordinierter Zirkonocen-Olefin-Komplexe	81
5.1 Dissoziation des Anions	81
5.1.1 Outer-sphere Komplexe mit koordiniertem Dimethylether	81
5.1.2 Olefin-koordinierte outer-sphere Zirkonocenmethylkomplexe	82
5.1.3 Olefin-koordinierte outer-sphere Zirkonocenethylkomplexe	85
5.1.4 Übergangszustand der Aniondissoziation	90
5.2 Insertion in die Zirkon-Alkyl-Bindung	91
5.3 Wasserstoffübertragung auf ein koordiniertes Olefin	94
5.4 Wasserstoffübertragung auf das Metall mit koordiniertem Anion	96
6 Zusammenfassung	98
IV Simulationen zur Polymerisationskinetik	
1 Einleitung	103
2 Kinetiken von Polymerisationsreaktionen	107
2.1 Zuverlässigkeit experimentell bestimmter Polymerisationsaktivitäten	107
2.2 Kinetische Modelle zur Berücksichtigung eines zweiten Olefins	108
2.2.1 Beteiligung eines zweiten Olefins zusätzlich zur konventionellen Insertion	108
2.2.2 Beteiligung eines zweiten Olefins alternativ zur konventionellen Insertion	110
2.2.3 Übersicht und Bewertung	115
2.2.4 Simulation experimenteller Daten	117
2.2.5 Verhalten bei hohen Propenkonzentrationen	118
3 Simulation von Polymerisationskinetiken	122
3.1 Entwicklung eines genetischen Algorithmus	122
3.1.1 Codierung der Parameter, Handhabung von Grenzen	123
3.1.2 Bestimmung des Erfolgswerts und Gruppierung der Ergebnisse	124
3.1.3 Evolution der Lösungen	125
3.1.4 Ende der Optimierung und Anpassung des Gruppierungskriteriums	126
3.2 Phänomenologische Analyse der Konzentrationsabhängigkeit der maximalen Polymerisationsaktivitäten	126
3.3 Alternative Reaktionsmodelle zur Reproduktion der nicht-linearen Monomerabhängigkeit	129
3.3.1 Einfluß eines zweiten Monomers	130
3.3.2 Berücksichtigung einer reversibel desaktivierten Spezies C	132

3.3.3 Chemische Natur der desaktivierten Spezies C	139
3.3.4 Beteiligung eines zweiten Monomers und einer desaktivierten Spezies	142
3.3.5 Beteiligung eines resting-states	145
4 Zusammenfassung	152
V Kraftfeldberechnungen zur Rotationsisomerisierung unverbrückter Zirkonocenkomplexe	
1 Einleitung	153
2 Entwicklung eines Kraftfelds zur Berechnung von Rotationsbarrieren bei unverbrückten Zirkonocenkomplexen	160
2.1 Veröffentlichte Kraftfelder zur Modellierung von Zirkonocenkomplexen	160
2.2 Wahl des Kraftfelds und Optimierung der Parameter für die Metalkoordination	164
2.3 Vergleich berechneter und experimenteller Strukturen	166
3 Berechnungen zur Rotationsisomerisierung	169
3.1 Rotationsisomerisierung von Bis(2-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid, 45	169
3.2 Rotationsisomerisierung der Bis(cyclopenta[1]phenanthryl)zirkoniumdichloridkomplexe, 48-50	173
3.3 Rotationsisomerisierung der Zirconocendibenzyl-Komplexe 45B, 49B und 50B	175
3.4 Rotationsisomerisierung der polymerisationsaktiven Spezies	179
4 Vorhersage der Stereospezifität potentieller Katalysatorsysteme	183
4.1 Gültigkeit des Polymerisationsmechanismus	183
4.1.1 Diskrepanz zwischen mittleren Aktivitäten und experimentell bestimmten Geschwindigkeiten der Ligandrotation	184
4.1.2 Chain end control bei schneller Ligandrotation	185
4.1.3 Statistik der Pentadenverteilung	186
4.1.4 Abhängigkeit der Isotaktizität von der Rotationsbarriere	189
4.2 Berechnung potentieller Katalysatorsysteme	191
4.2.1 Unsymmetrische Indenylsubstitution	192
4.2.2 2-Phenylindenylkomplexe mit annelierten Ringen	192
4.2.3 Indenylkomplexe mit sterisch anspruchsvollen Substituenten in der 2-Position	195
4.3 Generelle Tendenzen	199
5 Zusammenfassung	200
VI Experimenteller Teil	
1 Experimenteller Teil zu Kapitel II	203
1.1 Komplexsynthesen	203
1.2 NMR-Experimente	204
1.3 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante aus 2D-NOESY-Experimenten	205
1.4 NMR-Daten der Reaktionen von Zirkonocenmethylboratkontaktpaaren mit Lewis-Basen	206

1.5 Kristallstrukturanalyse von $C_4H_8S \cdot B(C_6F_5)_3$	213
1.6 Kraftfeldberechnungen zur Abschätzung der sterischen Beiträge zur Reaktionsenergie	213
2 Experimenteller Teil zu Kapitel III	214
2.1 Verwendete Software	214
2.2 Details zu den DFT-Berechnungen	214
2.3 Geometrien und Energien der berechneten Komplexe	217
2.4 Entropische Beiträge zu Reaktions- und Aktivierungsenergien	226
2.5 Berechnete Reaktions- und Aktivierungsenergien	227
3 Experimenteller Teil zu Kapitel IV	231
3.1 Alternatives Reaktionsschema für Gleichung (19)	231
3.2 Herleitung von Gleichung (27)	232
3.3 Herleitung von Gleichung (28)	234
3.4 Herleitung von Gleichung (29)	237
3.5 Berechnung des Erfolgswertes σ	242
4 Experimenteller Teil zu Kapitel V	242
4.1 Atomtypen und Parameter des erweiterten AMBER94-Kraftfelds	243
4.2 Modellierung von Tetramethylaluminat-Komplexen	251
4.3 Vergleich experimenteller und berechneter Strukturen	251
4.4 Strukturelle Daten berechneter Komplexe	253
4.4.1 Bis(Phenylcyclopenta[1]phenanthren)zirkondichlorid, 50	254
4.4.2 Bis(Methylcyclopenta[1]phenanthren)zirkondichlorid, 49	254
4.4.3 Dicyclopenta[1]phenanthrenzirkondichlorid, 48	255
4.4.4 Bis(Phenylindenyl)zirkondibenzyl, 45B	255
4.4.5 Bis(Phenylcyclopenta[1]phenanthren)zirkondibenzyl, 50B	257
4.4.6 Bis(phenylcyclopenta[1]phenanthryl)zirkon(methyl)(2-methylbutyl)	258
4.4.7 Bis(phenyl-Indenyl)zirkon(methyl)(2-methylbutyl)	258
VII Zusammenfassung	259
VIII Literaturverzeichnis	263
Curriculum Vitae	274
Publikationsliste	276